

10/018345
PCT/JP/04078

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

22.06.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 6月30日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第186792号

出願人
Applicant(s):

ダイキン工業株式会社

REC'D 11 AUG 2000	
WIPO	PCT

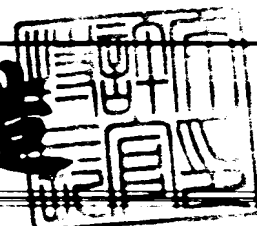
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-305847

【書類名】 特許願
 【整理番号】 JP-11482
 【提出日】 平成11年 6月30日
 【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿
 【国際特許分類】 C08L 27/00
 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

【氏名】 荒木 孝之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

【氏名】 平野 暢宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

【氏名】 岡 憲俊

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐熱性および非粘着性を有する柔軟性含フッ素材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント A と非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント B を有する含フッ素多元セグメント化ポリマーであって、該エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント A の構成単位の 90 モル%以上がパーハロオレフィン単位である含フッ素多元セグメント化ポリマーおよび (b) 結晶融点またはガラス転移点が 150℃以上であるフッ素樹脂を含み、(a) / (b) の重量比が 1 / 99 ~ 99 / 1 である柔軟性含フッ素材料。

【請求項 2】 前記フッ素樹脂 (b) が結晶融点またはガラス転移点が 250℃以上のフッ素樹脂である請求項 1 記載の柔軟性含フッ素材料。

【請求項 3】 前記 (a) / (b) 重量比が 40 / 60 ~ 99 / 1 である請求項 1 または 2 記載の柔軟性含フッ素材料。

【請求項 4】 前記含フッ素多元セグメント化ポリマー (a) 中に含まれるエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント A が非晶性であり、かつガラス転移点が 25℃以下である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の柔軟性含フッ素材料。

【請求項 5】 前記含フッ素多元セグメント化ポリマー (a) 中に含まれる非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント B が結晶融点またはガラス転移点 150℃以上のポリマー鎖である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の柔軟性含フッ素材料。

【請求項 6】 前記含フッ素多元セグメント化ポリマー (a) 中に含まれる非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント B が結晶融点またはガラス転移点 250℃以上のポリマー鎖である請求項 5 記載の柔軟性含フッ素材料。

【請求項 7】 前記含フッ素多元セグメント化ポリマー (a) 中に含まれるエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント A が、テトラフルオロエチレン 50 ~ 85 モル%とパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) および / またはヘキサフルオロプロピレン 15 ~ 50 モル%とからなるポリマー鎖である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の柔軟性含フッ素材料。

【請求項 8】 前記含フッ素多元セグメント化ポリマー (a) 中に含まれる非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント B が、テトラフルオロエチレン 85 モル% を超え 100 モル% 以下および式 (1) :

$$\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{R}_f^1 \quad (1)$$

(式中、 R_f^1 は CF_3 または OR_f^2 (R_f^2 は炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基)) 0 ~ 1.5 モル% 未満からなるポリマー鎖である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の柔軟性含フッ素材料。

【請求項 9】 前記フッ素樹脂 (b) が、パーフルオロ系フッ素樹脂から選ばれた 1 種または 2 種以上である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の柔軟性含フッ素材料。

【請求項 10】 前記フッ素樹脂 (b) が、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体またはテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体の 1 種または 2 種以上である請求項 9 記載の柔軟性含フッ素材料。

【請求項 11】 前記含フッ素多元セグメント化ポリマー (a) 中に含まれる非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント B が、セグメント化ポリマー (a) 全体の 25 重量% 以下を占める請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の柔軟性含フッ素材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、柔軟性を有しながら耐熱性および非粘着性を有する含フッ素材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

フッ素樹脂やフッ素ゴムなどの含フッ素材料は、それらの特異な性能を利用して、種々の分野で各種の材料として使用されている。そうした分野として、特に

含フッ素材料が重要な役割を果たしている分野としてOA機器の分野がある。

【0003】

この分野では従来、印刷機用ロール、プラテンロールなどにはウレタンゴム、EPゴム、シリコンゴムなどが使用されており、また、電子写真複写機の定着用ロールとしては、シリコンゴムロールあるいはフッ素ゴムロールなどが知られている。しかしながら、これらは離型性トナーを使用したばあいにおいても、離型性（トナー非粘着性）が充分でないため、フッ素樹脂を被覆した非弾性ロール、あるいは弾性ロール表面にフッ素樹脂収縮チューブなどを被覆したものなどが提案されている。さらに、弾性ロール表面にフッ素ゴムとフッ素樹脂粉末の混合物を塗布、焼き付けし、表面にフッ素樹脂粉末層を形成したもの（特公平1-36622号公報）、フッ素ゴムとフッ素樹脂粉末を塗布、焼き付け後さらにフッ素樹脂粉末を塗布しフッ素樹脂層を形成したもの（特公平6-100876号公報）なども提案されている。

【0004】

電子写真複写機における定着操作に際して、定着ロールの離型性を改善するために離型油、一般にはシリコン油を塗布することが行なわれているが、そのばあい、シリコン油が内部に浸透して定着ロールが膨潤するのを防止するために、弾性ロール表面にフッ素樹脂収縮チューブなどを被覆したもの、あるいは特開平1-205188号公報などに記載のように、芯金上にシリコンゴム層、フッ素ゴム層あるいはフルオロシリコンゴム層、シリコンゴム層を順次設けた定着ロールが提案されている。

【0005】

また、特開昭62-285839号公報には、本発明者らによって、耐熱性エラストマー材を、フィブリル化されたポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、特に延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンに含浸、接合させた被覆層を芯金上に形成した弾性ロールが提案されている。

【0006】

ところで、ウレタンゴム、EPゴム、シリコンゴムなどを使用した印刷機用ロール、プラテンロールなどにおいては、ロールの弾性は良好であるが、離型性

の面では必ずしも良好なものとはいえず、そのため、トナーの付着、紙粉の付着による印刷物の汚染、紙のロールへの巻き付きなどのトラブルが発生するという問題があった。

【 0 0 0 7 】

また、特に電子写真複写機の定着ロールにおいて、PTFEやPFA（テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体）などのフッ素樹脂を被覆した非弾性ロールは弾性がないという欠点を有し、また弾性ロール表面にフッ素樹脂収縮チューブなどを被覆したものなどは、フッ素樹脂が硬く、伸びが小さいため、表面弾性という面では必ずしも満足のいくものではなかった。さらに、弾性ロール表面にフッ素樹脂粉末層（PFAの粉体塗装などによる）を形成したものは、初期においては弾性、離型性とも良好であるが、表面のフッ素樹脂粉末が剥離、離脱し易いため、その離型性の寿命は短いものであり、さらに150～200℃といった高温化する定着ロール用途においては耐熱性が不十分であり、特にフッ素ゴム成分が劣化したり、強度低下したりするためロールの耐久性が低下する。

【 0 0 0 8 】

また、特開平 1 - 2 0 5 1 8 8 号公報などに記載のように、フッ素ゴム層あるいはフルオロシリコーンゴム層の上にシリコーンゴム層を形成したものは、表面のシリコーンゴム層の強度が充分でない。そこで強度を向上させるために充填剤の量を増加させると離型性が低下する。また、シリコーンゴム層とフッ素ゴム層あるいはフルオロシリコーンゴム層との接着強度が充分でないために、シリコーン油を反復塗布して定着操作を繰り返すことにより、表面のシリコーンゴム層にクラックが発生し、最悪のばあいには、剥離が生じるという問題を有している。さらに表面のシリコーンゴム層やその内部のフルオロシリコーンゴム層または、フッ素ゴム層は、それ自体耐熱性が不十分であり、150～200℃といった高温化する定着ロール用途では劣化したり、強度低下により摩耗したりする。

【 0 0 0 9 】

また、特開昭 6 2 - 2 8 5 8 3 9 号公報に開示されている弾性ロールは、離型性において非常に優れており、また、シリコーン油とのなじみ性や耐膨潤性は良

好であるが、弾性特性が劣り、特に弾性回復力において劣っている。さらに、熱伝導性がわるく、特に連続コピー時にロールの表面温度が低下してしまうという問題も有していた。

【0010】

近年コピー機、複写機はカラー化、高速化に向かっており、定着部のロールにも、より一層柔軟性と耐熱性、非粘着性を兼ね備えた表面材料が求められている。

【0011】

さらにカラー化、高画質化、高速化に進むLBPにおいて、トナー自体も多色化、低粘度化に向かっており、オフセット防止の点から定着部ロール表面材料に対してより一層の非粘着性も求められている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の上記のようなOA機器の分野で問題となっている点にも対応でき、もちろんその他の分野の各種の製品、部品、被覆などにも適用できる柔軟性含フッ素材料を提供することを目的とする。

【0013】

本発明者らは、重合体全体に柔軟性を与えるエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを同時に有する特定の含フッ素多元セグメント化ポリマー自体が、耐熱性、柔軟性、非粘着性が要求される用途での材料として適していることを見出し、さらにこの特定の含フッ素多元セグメント化ポリマーと特定のフッ素樹脂を併用することにより、前記の課題がさらに改善されることを見出した。

【0014】

なかでも、電子式定着・感光部用途のOA機器ロール用の材料に好ましく用いることができ、特に定着ロールに用いることによって優れた定着性・発色性と耐油性、トナー非粘着性、用紙剥離性を兼ね備え、さらに耐熱性、非粘着性、耐久性、耐摩耗性をロール表面に与えることができるものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】

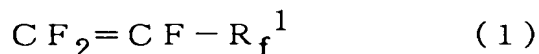
本発明は、(a) エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント A と非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント B を有する含フッ素多元セグメント化ポリマーであって、該エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント A の構成単位の 90 モル%以上がパーハロオレフィン単位である含フッ素多元セグメント化ポリマーおよび (b) 結晶融点またはガラス転移点が 150℃以上であるフッ素樹脂を含み、(a) / (b) の重量比が 1 / 99 ~ 99 / 1 である柔軟性含フッ素材料に関する。

【0016】

前記含フッ素多元セグメント化ポリマー (a) 中に含まれるエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント A が非晶性であり、かつガラス転移点が 25℃以下であることが好ましく、また、テトラフルオロエチレン 50 ~ 85 モル%とパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) および/またはヘキサフルオロプロピレン 15 ~ 50 モル%とからなるポリマー鎖であることが好ましい。

【0017】

また、前記含フッ素多元セグメント化ポリマー (a) 中に含まれる非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント B が結晶融点またはガラス転移点 150℃以上、特に 250℃以上のポリマー鎖であることが好ましく、さらに、テトラフルオロエチレン 85 モル%を超え 100 モル%以下および式 (1) :



(式中、 R_f^1 は CF_3 または OR_f^2 (R_f^2 は炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基)) 0 ~ 15 モル%未満からなるポリマー鎖であることが好ましい。

【0018】

特に、前記含フッ素多元セグメント化ポリマー (a) は、その中に含まれる非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント B が、セグメント化ポリマー (a) 全体の 25 重量%以下を占めることが好ましい。

【0019】

一方、前記フッ素樹脂 (b) が結晶融点またはガラス転移点が 250℃以上のフッ素樹脂であることが、さらに、パーフルオロ系フッ素樹脂から選ばれた 1 種

または2種以上、特に、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体 (PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) またはテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体 (EPA) の1種または2種以上であることが好ましい。

【0020】

前記 (a) / (b) の好ましい重量比は40/60~99/1である。

【0021】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の (a) 成分である含フッ素多元セグメント化ポリマーについて説明する。

【0022】

この含フッ素多元セグメント化ポリマーは1分子中にエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントA (以下、「エラストマー性セグメントA」という) と非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントB (以下、「非エラストマー性セグメントB」という) がブロックやグラフトの形態で結合した含フッ素多元セグメント化ポリマーであることが重要である。

【0023】

本発明においてエラストマー性セグメントAと非エラストマー性セグメントBとをブロックやグラフトなどの形態でつなぎ、含フッ素多元セグメント化ポリマーとする方法については、公知の種々の方法が採用できるが、なかでも特公昭58-4728号公報などに示されたブロック型の含フッ素多元セグメント化ポリマーの製法や、特開昭62-34324号公報に示されたグラフト型の含フッ素多元セグメント化ポリマーの製法などが好ましく採用できる。

【0024】

とりわけ、セグメント化率 (ブロック化率) も高く、均質で規則的なセグメント化ポリマーがえられることから、特公昭58-4728号公報、高分子論文集 (Vol. 49, No. 10, 1992) 記載のいわゆるヨウ素移動重合法で合

成されたブロック型の含フッ素多元セグメント化ポリマーが好ましい。

【0025】

一方、エラストマー性含フッ素重合体と非エラストマー性含フッ素重合体との単なる混合物を用いたものは、混合するそれぞれの重合体の種類、混合性、相溶性などによって異なるが、一般的に機械的特性（特に高温時）が不十分となったり、耐摩耗性が低下したり、柔軟性が低下したり、耐久性が低下したりする。

【0026】

これに対し、本発明のようにエラストマー性セグメントAと非エラストマー性セグメントBをブロックやグラフトなどで結合させ、多元セグメント化ポリマーとしたものを用いてフッ素樹脂と混合することによって、上記のエラストマー性含フッ素重合体と非エラストマー性含フッ素重合体とを単に混合したものなどに比べて、耐熱性、機械的特性（特に高温時）などが向上し、ロール用としたばあいも耐熱性、耐久性、耐摩耗性をより効果的に改善できるものである。

【0027】

また一方、フッ化ビニリデンを主成分としたエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを有する含フッ素熱可塑性ゴムの被覆層を外周面に設けたゴムロールが提案されている（実公平2-15873号公報）。これらは含フッ素セグメント化ポリマーを用いていても、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントがパーハロオレフィン単位を主成分としていないため、耐熱性、非粘着性が不十分である。

【0028】

また本発明者らはさらにヨウ素移動重合法において、エラストマー性セグメントAの構成単位の90モル%以上をパーハロオレフィン単位とすることにより、非エラストマー性セグメントB用の単量体とのブロック共重合反応が規則的に均一に進行し、非エラストマー成分が結合しないエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントのみからなる分子や結合しても分子量の低い非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントなどの目的外の生成物を大幅に少なくできることを見出した。このようにして得られた含フッ素多元セグメント化ポリマー（a）を用いてフッ素樹脂（b）と混合した本発明の含フッ素柔軟性材料は、機械的特性

、耐熱性、高温での機械的特性、耐摩耗性に優れており、さらにこれらを用いた成形品が各種の製品の材料、たとえばOA機器用耐熱材料、特にOA機器ロールまたはベルト用として有用であることを見出した。一方、目的外の未反応のエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントなどを含む含フッ素多元セグメント化ポリマーからなる材料は、それを用いて作製した製品や部品に機械的強度の低下、耐熱性の低下、耐摩耗性の低下など悪影響を及ぼすものである。

【0029】

またさらに本発明者らは、含フッ素多元セグメント化ポリマー（a）とフッ素樹脂（b）とを混合することによって、エラストマー性含フッ素重合体とフッ素樹脂の単なるブレンド物や、含フッ素多元セグメント化ポリマーのみからなるものに比べて、非粘着性、特に汚れの取れやすさにおいて優れていることを見出した。

【0030】

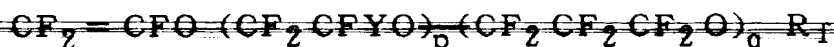
本発明の柔軟性含フッ素材料は、用いられる含フッ素多元セグメント化ポリマー（a）中のエラストマー性セグメントAによって、良好な柔軟性が与えられる。特にOA機器ロールまたはベルト用としたばあい、柔軟性含フッ素材料全体の弾性率が150℃で $7 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 以下であること、さらに150℃で $5 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 以下であることが特に好ましく、それによって高画質化、カラー化に向かう定着ロールまたはベルトの用途においても良好な定着性、発色性を与える。

【0031】

エラストマー性セグメントAの構成単位として使用可能なパーハロオレフィンとしては、たとえばテトラフルオロエチレン（TFE）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔アルキル基の炭素数は1～5〕（PAVE）、

【0032】

【化1】



【0033】

(式中、YはFまたは CF_3 、 R_f は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基、pは0～5の整数、qは0～5の整数、ただし $p+q \geq 1$)などのパーフルオロビニルエーテル類、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)などがあげられ、これらのうちからエラストマー性をもつ組合せと組成のものが使用できる。なお、パーオキサイド加硫やポリオール加硫、ポリアミン加硫やその他の硬化反応のために硬化部位を与える単量体や他材との接着性などの機能付与のための官能基含有単量体を10モル%以下、導入してもよい。

【0034】

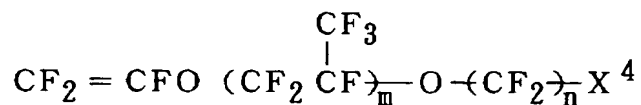
本発明で用いる含フッ素多元セグメント化ポリマー(a)において、エラストマー性セグメントAとは、ガラス転移点が 25°C 以下であるセグメントを示し、一般的には非晶性である。具体的に好ましい組成としては、たとえばTFE/PAVE/硬化や接着機能を与える単量体があげられ、その好ましい組成は50～85/15～50/0～10モル%、特に50～80/20～50/0～5モル%である。

【0035】

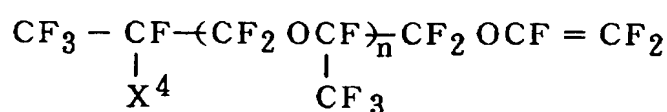
硬化部位を与える単量体としては、たとえばフッ化ビニリデン、 $\text{CX}_2=\text{CX}-\text{R}_f^3\text{CHRI}$ (式中、XはH、Fまたは CH_3 、 R_f^3 は1個以上のエーテル型酸素原子を有していてもよい直鎖状または分岐鎖状のフルオローまたはパーフルオロアルキレン基、またはフルオローまたはパーフルオロオキシアルキレン基、フルオロポリオキシアルキレン基またはパーフルオロポリオキシアルキレン基、RはHまたは CH_3)で示されるヨウ素含有単量体、 $\text{CF}_2=\text{CHI}$ 、

【0036】

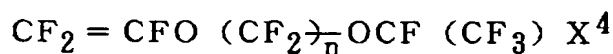
【化 2】



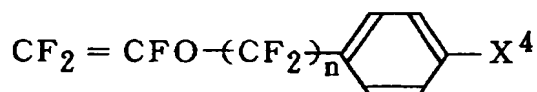
(式中、m は 0~5、n は 1~3)



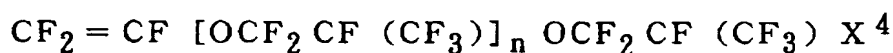
(n は 1~4)、



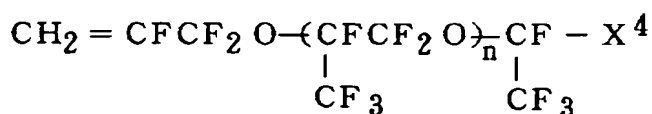
(n は 2~5)、



(n は 1~6)、



(n は 1~2)、または



[X⁴はCN、COOHまたはCOOR¹(R¹は炭素数1~10のフッ素原子を含んでもよいアルキル基)である]

【0037】

で示されるニトリル基含有単量体、臭素含有単量体、カルボキシル基含有単量体、アルコキシカルボニル基含有単量体などがあげられ、通常、ヨウ素含有単量体、ニトリル基含有単量体、カルボキシル基含有単量体などが好適である。

【0038】

ヨウ素含有単量体としては、パーフルオロビニルエーテル化合物がその共重合

性から好適である。たとえばパーフルオロ（6，6ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン）や、パーフルオロ（5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン）などが好適である。

【0039】

そのほか特公平5-63482号公報に記載されている一般式：

【0040】

【化3】



【0041】

（式中、 Y^3 はトリフルオロメチル基、 n は0～2）で示されるフルオロビニルエーテルなどがあげられる。

【0042】

また、アルミニウム、ステンレススチールなどの金属やシリコンゴム、ポリイミドなどの有機材料などの他材との接着などを与える単量体としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボン酸誘導体、スルホン酸、スルホン酸誘導体、エポキシ基、アセチル基などを有する含フッ素単量体または、フッ素不含単量体などがあげられる。

【0043】

なかでも本発明の含フッ素多元セグメント化ポリマーにおいて、OA機器ロール、特に定着ロール、加圧ロールのソフトロール用に利用するのに十分な柔軟性を与えるためには、エラストマー性セグメントA部分のガラス転移点が10℃以下であることが好ましい。

【0044】

エラストマー性セグメントAはフッ素ゴムの製造法として公知のヨウ素移動重合法で製造できる（特公昭58-4728号公報、特開昭62-12734号公報）。

【0045】

たとえば実質的に無酸素下で、水媒体中で、ヨウ素化合物、好ましくはジヨウ

素化合物の存在下に、前記パーハロオレフィンと、要すれば硬化部位を与える単量体を加圧下で攪拌しながらラジカル開始剤の存在下乳化重合を行なう方法があげられる。

【0046】

用いるジヨウ素化合物の代表例としては、たとえば1, 3-ジヨードパーフルオロプロパン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーフルオロペンタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 8-ジヨードパーフルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーフルオロドデカンおよび1, 16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタンである。これらの化合物は単独で使用してもよく、相互に組み合わせて使用することもできる。なかでも、1, 4-ジヨードパーフルオロブタンが好ましい。ジヨウ素化合物の量は、エラストマー性セグメントA全重量に対して0.01~1重量%である。

【0047】

本発明におけるエラストマー性セグメントAの製造で使用するラジカル重合開始剤は、従来からフッ素系エラストマーの重合に使用されているものと同じものであってよい。これらの開始剤には有機および無機の過酸化物ならびにアゾ化合物がある。典型的な開始剤として過硫酸塩類、過酸化カーボネート類、過酸化エステル類などがあり、好ましい開始剤として過硫酸アンモニウム（APS）があげられる。APSは単独で使用してもよく、またサルファイト類、亜硫酸塩類のような還元剤と組み合わせて使用することもできる。

【0048】

乳化重合に使用される乳化剤としては、広範囲なものが使用可能であるが、重合中におこる乳化剤分子への連鎖移動反応を抑制する観点から、フルオロカーボン鎖または、フルオロポリエーテル鎖を有するカルボン酸の塩類が望ましい。乳化剤の使用量は、添加された水の約0.05~2重量%が望ましく、特に0.2~1.5重量%が望ましい。

【0049】

本発明で使用するモノマー混合ガスは、カルブ (G. H. Kalb) ら、アドヴァンシーズ・イン・ケミストリー・シリーズ (Advances in Chemistry Series.) 129, 13 (1973) に記載されるように、爆発性を有するので、重合装置には着火源となるスパークなどが発生しないように工夫する必要がある。また、その意味からは、重合圧力はできる限り低く抑えることが好ましい。

【0050】

重合圧力は、広い範囲で変化させることができる。一般には、0.5～5 MPa の範囲である。重合圧力は、高い程重合速度は大きくなるため、生産性の向上の観点から、0.8 MPa 以上であることが望ましい。

【0051】

かくしてえられるエラストマー性セグメントAは数平均分子量が5,000～750,000、特に20,000～400,000のものが、えられる含フッ素多元セグメント化ポリマー全体への柔軟性の付与、弾性の付与、機械的物性の付与の点から好ましい。

【0052】

このようにしてえられるエラストマー性セグメントAの末端部分はパーハロ型となっており、非エラストマー性セグメントBのブロック共重合の開始点となるヨウ素原子を有している。

【0053】

本発明において非エラストマー性セグメントBとしては、フッ素原子を含み前記エラストマー性を有していなければ基本的には限定されず、非エラストマー性セグメントBをブロック共重合することによりえようとする特性・機能に合わせて選択すればよい。

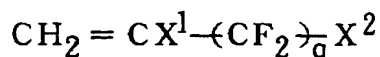
【0054】

~~非エラストマー性セグメントBを構成する単量体のうち含フッ素単量体とし~~
ては、たとえばTFE、CTFE、PAVE、HFP、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_p\text{X}^3$ (pは1～10の整数、 X^3 はFまたはCl)、パーフルオロ-2-ブテンなどのパーハロオレフィン類；フッ化ビニリデン (VdF)、フッ化ビニル、トリ

フルオロエチレン、

【0055】

【化4】



【0056】

(X^1 および X^2 はHまたはF、 q は1~10の整数)、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)_2$ などの部分フッ素化オレフィン類の1種または2種以上があげられる。また、これらと共重合可能な単量体、たとえばエチレン、プロピレン、塩化ビニル、ビニルエーテル類、カルボン酸ビニルエステル類、アクリル類の1種または2種以上も共重合成分として使用できる。

【0057】

これらのうち、耐薬品性、耐熱性の点から、主成分に用いる単量体としては含フッ素オレフィン単独または含フッ素オレフィン同士の組合せ、エチレンとTFEの組合せ、エチレンとCTFEの組合せが好ましく、特にパーハロオレフィンの単独またはパーハロオレフィン同士の組合せが好ましい。

【0058】

具体的には、

(1) VdF/TFE (0~100/100~0)、特にVdF/TFE (70~99/30~1)、PTFEまたはPVdF；

(2) エチレン/TFE/HFP (6~43/40~81/10~30)、3, 3, 3-トリフルオロプロピレン-1, 2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピレン-1/PAVE (40~60/60~40)；

(3) TFE/ $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{R}_f^1$ (非エラストマー性を示す組成範囲、すなわち、 $\text{CF}_2 - \text{CF} - \text{R}_f^1$ が15モル%未満、 R_f^1 は CF_3 または OR_f^2 (R_f^2 は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基))；

(4) VdF/TFE/CTFE (50~99/30~0/20~1)；

(5) VdF/TFE/HFP (60~99/30~0/10~1)；

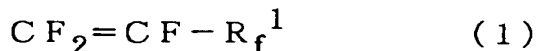
- (6) エチレン/TFE (30~60/70~40) ;
 - (7) ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE) ;
 - (8) エチレン/CTFE (30~60/70~40)
- などがあげられる。

【0059】

なかでも、たとえばOA機器の分野における定着ロールまたはベルト用材料など、耐熱性、耐摩耗性を必要とする場合の非エラストマー性セグメントBは、結晶融点が150℃以上であることが好ましく、また特に高速機の複写機やプリンター用の定着ロールまたはベルト材料に適用するためには、特に結晶融点が250℃以上であることが好ましい。それらのなかでも特に耐熱性や非粘着性、耐摩耗性の良好な点で、パーハロオレフィンの主構成単位とした非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントとすることが好ましい。

【0060】

具体的には本発明の含フッ素多元セグメント化ポリマー中の非エラストマー性セグメントBとしては、テトラフルオロエチレン85モル%を超え100モル%以下および式(1) :



(式中 R_f^1 は CF_3 または OR_f^2 (R_f^2 は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基)) 0~15モル%未満からなるポリマー鎖であるものが特に好ましい。このものは、たとえばOA機器ロール、定着用ロールに用いたばあい、優れた耐熱性、耐摩耗性ととも、トナーなどの非粘着性にも優れた性能を示す。

【0061】

本発明の含フッ素多元セグメント化ポリマーの分子末端のヨウ素原子は種々の方法により別の原子、有機基などに変換することができる。

【0062】

たとえば、パーハロオレフィンのみからなる本発明の含フッ素多元セグメント化ポリマーをフッ素ガスにより処理することによって分子末端をフッ素化し、 $-\text{CF}_3$ 基とすることができる。

【0063】

それによって、含フッ素多元セグメント化ポリマーの非粘着性、耐熱性、耐油性、耐薬品性をさらに向上させることができる。

【0064】

フッ素ガス処理は、パーハロオレフィンのみからなる本発明の含フッ素多元セグメント化ポリマーをフッ素ガスと通常50～250℃、好ましくは200℃までの温度で1～10時間、好ましくは2～5時間接触させることによって行なう。圧力は1～10 kg G / cm²の範囲でよいが通常大気圧で行なわれる。用いるフッ素ガスは純粋なフッ素ガスを用いてもよいが、安全性の面から窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなどの不活性ガスで2～25容量%、好ましくは7～15容量%に希釈したガスが好ましい。

【0065】

フッ素ガスと接触させる際、含フッ素多元セグメント化ポリマー(a)は、粉末状、ペレット状、フレーク状のいずれの形状であってもよく、さらにフィルムやチューブ、その他の成形品の形状としてからフッ素化処理することも可能である。

【0066】

また、本発明の含フッ素多元セグメント化ポリマー(a)中の非エラストマー性セグメントBにおいても、必要に応じてまたセグメント化ポリマー自体の構造に対して、官能基含有モノマーの共重合により、またはセグメント化ポリマーの末端基の反応により、当該セグメント化ポリマー中にカルボキシル基やその誘導体、ヒドロキシル基、スルホン酸基やその誘導体、エポキシ基などを導入することができ、それによって基材との密着性、架橋反応性、充填材などとの親和性を向上させることができ、その他の種々の機能も付与できるものである。

【0067】

非エラストマー性セグメントBのブロック共重合は、エラストマー性セグメントAの乳化重合に引き続き、~~単量体を非エラストマー性セグメントB用に変える~~ことにより行なうことができる。

【0068】

非エラストマー性セグメントBの数平均分子量は、1,000～1,200,

000、好ましくは3、000～600、000と広い幅で調整できる。本発明における重要な特徴は、エラストマー性セグメントAに確実に非エラストマー性セグメントBをブロック共重合でき、しかも非エラストマー性セグメントBの分子量（重合度）を大きくすることができた含フッ素多元セグメント化ポリマーを用いる点にある。この点は前述したとおり、エラストマー性セグメントAの構成単位の90モル%以上、好ましくは95モル%以上をパーハロオレフィン単位とすることにより達成できる。

【0069】

かくしてえられる含フッ素多元セグメント化ポリマー（a）は、エラストマー性セグメントAの両側に非エラストマー性セグメントBが結合したポリマー分子（B-A-B）、エラストマー性セグメントAの片側に非エラストマー性セグメントBが結合したポリマー分子（A-B）を主体とするものであり、非エラストマー性セグメントBが結合していないエラストマー性セグメントAのみのポリマー分子（C）は、含フッ素多元セグメント化ポリマー中のセグメントAとポリマー分子（C）との合計量に対し20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。

【0070】

このポリマー分子（C）が20重量%を超えて存在するものを用いてフッ素樹脂（b）と混合すると、これを用いた製品や部品の機械的物性、耐摩耗性が低下したりする。特に150℃以上という高温化するOA機器用ロールまたはベルトに用いた場合、特に高温での耐摩耗性が低下する。

【0071】

本発明の含フッ素多元セグメント化ポリマー（a）中のエラストマー性セグメントAと非エラストマー性セグメントBの存在比率は、目的とする製品および部品、たとえばOA機器用途の使用部材、ロールまたはベルト種類、要求特性などにより適宜選択され、また各セグメントの組成によって異なってくるが、エラストマー性セグメントA：非エラストマー性セグメントBが5：95～99：1（重量%）の範囲から好ましく選ばれる。その中でも特に柔軟性と耐熱性、耐摩耗性を兼ね備える必要のある定着部のロール用材料用として用いるばあいは、エラ

ストマー性セグメントA：非エラストマー性セグメントBが20：80～98：2（重量％）であることが好ましく、さらに50：50～98：2（重量％）であることが好ましい。

【0072】

また、たとえばOA機器ロールまたはベルト用として用いた場合、エラストマー性セグメントAの存在比率が少なすぎると柔軟性が不足し、定着性、発色性が不足したりする。また非エラストマー性セグメントBの存在比率が少なすぎると、耐熱性、高温での使用時の機械的物性、耐摩耗性が不足する傾向があるが、成形加工性の観点から、非エラストマー性セグメントBを30重量％以下とするときには、成形加工性、特に溶融成形性、溶融押出成形性、射出成形性の点で優れたセグメント化ポリマー（a）を提供することができ、特に溶融押出成形性に優れているので、厚さ10～500 μ m程度の薄い膜厚で平滑な表面を有するチューブやフィルムを製造することができる。この点からは、さらにセグメントA：セグメントBを70：30～98：2（重量％）とすることが好ましい。

【0073】

またエラストマー性セグメントAに硬化部分を導入して架橋点を設けたばあい、加硫（架橋）を公知の有機過酸化物によるパーオキサイド加硫や公知の多価アルコール類によるポリオール加硫、公知の多価アミン化合物によるポリアミン加硫などにより行なうことができる。

【0074】

その他有機スズ化合物によりトリアジン環を形成させるトリアジン加硫（たとえば特開昭58-152041号公報参照）、同じくニトリル基を架橋点として導入した含フッ素エラストマーを使用し、ビスアミノフェノールによりオキサゾール環を形成させるオキサゾール加硫（たとえば、特開昭59-109546号公報参照）、テトラアミン化合物によりイミダゾール環を形成させるイミダゾール加硫（たとえば、特開昭59-109546号公報参照）、~~ビスアミノチオフェノールによりチアゾール環を形成させるチアゾール加硫（たとえば、特開平8-104789号公報参照）~~などによっても行うことができる。

【0075】

つぎに (b) 成分であるフッ素樹脂について説明する。このフッ素樹脂 (b) は、もちろん前記含フッ素多元セグメント化ポリマー (a) と異なる物質である。

【0076】

フッ素樹脂 (b) は結晶融点またはガラス転移点が 150℃ 以上のものであり、含フッ素多元セグメント化ポリマー (a) の優れた非粘着性、機械的特性を低下させないで、さらに耐熱性や特に高温での機械的特性を改善する能力を有するものである。

【0077】

フッ素樹脂は、本発明の柔軟性材料の目的、用途により上記のものから種々選択されるが、OA 関連機器のロール、自動車関連部品のシール材、半導体製造装置のシール材などの表面材料や成形材料に利用するに好ましく、結晶融点またはガラス転移点が 150℃ 以上、さらに好ましくは 250℃ 以上のものが好ましい。

【0078】

そのなかでも優れた耐熱性、非粘着性、耐薬品性、低摩擦性を有し、柔軟性含フッ素材料にも同様な性質を与えうるパーフルオロ系フッ素樹脂、特に PTFE、PFA、FEP、EPA の 1 種または 2 種以上がとくに好ましくあげられる。

【0079】

本発明の柔軟性含フッ素材料において (a) 成分と (b) 成分の好ましい重量比は、(a) / (b) が 1 / 99 ~ 99 / 1 の広い範囲で選定でき、特に柔軟性を充分維持し、かつ機械的特性、耐熱性を兼ね備えるためには、40 / 60 ~ 99 / 1、さらに 50 / 50 ~ 90 / 10 とすることが好ましい。

【0080】

また、含フッ素多元セグメント化ポリマー (a) とフッ素樹脂 (b) との組合せは任意であるが、特に含フッ素多元セグメント化ポリマー (a) 中の非エラストマ性セグメント B と同種または類似の組成のフッ素樹脂 (b) を選択するとき、両成分の相溶性が優れる点で好ましい。

【0081】

たとえばつぎの組合せが好ましい。

(a) 含フッ素多元セグメント化ポリマー

セグメントA: TFE-PAVE (PAVE 30~50モル%) 共重合ユニット

セグメントB: TFE-PAVE (PAVE 0.5~5モル%) 共重合ユニット

(b) フッ素樹脂

PFA

からなる組成物;

(a) 含フッ素多元セグメント化ポリマー

セグメントA: TFE-PAVE 共重合ユニット

セグメントB: TFE-HEP 共重合ユニット

(b) フッ素樹脂

FEP

からなる組成物;

(a) 含フッ素多元セグメント化ポリマー

セグメントA: TFE-PAVE 共重合ユニット

セグメントB: TFE 単独重合ユニット

(b) フッ素樹脂

PTFE、PFA、FEP、EPAから選ばれるもの

からなる組成物;

(a) 含フッ素多元セグメント化ポリマー

セグメントA: TFE-PAVE 共重合ユニット

セグメントB: TFE-HEP-PAVE 共重合ユニット

(b) フッ素樹脂

EPA、PFA、FEPから選ばれるもの

からなる組成物。

【0082】

本発明の柔軟性含フッ素材料の混合は、たとえば溶融加工できない含フッ素多元セグメント化ポリマー (a) やフッ素樹脂 (b) (たとえばPTFEまたはP

T F E系共重合体)を主成分とする組成物のばあい、充填剤入りP T F Eの通常の混合方法でよく、たとえばタンブラーミキサー、ヘンシェルミキサーなどの混合機によって混合してうることができ、圧縮成形などの成形原料に供される。また、溶融加工可能な含フッ素多元セグメント化ポリマー(a)やフッ素樹脂(b)(たとえばP F A、F E P、E P Aなど)が主成分となる場合、溶融混合して調製することが好ましく、溶融混合するばあい、溶融混合する装置としては、混合ロール、バンバリーミキサー、ブラベンダーミキサー、押出機などがあげられるが、なかでも押出機が、混練力がより大きく含フッ素多元セグメント化ポリマー(a)とフッ素樹脂(b)とのブレンド時に分散性の向上がより一層期待できる点で、また、材料の製造時の生産性が良好である点で好ましい。押出機としては、単軸または二軸以上のスクリューを有するものなどが使用できるが、とくに二軸押出機を使用するのが、より混練力が大きいためより分散性のよい組成物がえられる点で、また、混練力を自由に制御できる点で好ましい。

【0083】

これらの溶融混合によって、組成物は、一般にペレットの形態とされたうえ、チューブ押出し、フィルム押出しなどの溶融押出成形用および射出成形用の成形材料として用いられる。また、さらに粉碎することにより塗料用の材料とすることができる。

【0084】

本発明の柔軟性含フッ素材料には、用途、目的に応じて種々の充填剤を混合させることができる。

【0085】

なかでも複写機、プリンターなどの定着ロールに代表されるO A機器ロールまたはベルト用の材料として本発明の柔軟性含フッ素材料を用いるばあいは、主としてロール表面に導電性を付与できるような充填剤が混合される。

【0086】

導電性を付与するための充填剤としては、カーボンブラック(ケッチェン、アセチレンなど)類; P A N系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、膨張化黒鉛粉碎品などのカーボン類; およびこれらカーボン類を完全または部分的にフッ素化したフ

ッ化カーボン類；Ag、Ni、Cu、黄銅、銀メッキ銅、Zn、Al、ステンレススチールなどの金属類（粉末状、フレーク状、繊維状など）； SnO_2 （Sbドープ）、 In_2O_3 （Snドープ）、 ZnO （Alドープ）などの微粒子状の金属酸化物類；フェライト類；チタン酸バリウムなどの高誘電体などがあげられる。

【0087】

導電性を付与できる充填剤の添加量は、使用するOA機器ロールまたはOA機器ベルトなどの目的とする表面抵抗値または体積固有抵抗値によって、さらには用いる導電性充填剤の種類によって適宜選択されるが、本発明の柔軟性含フッ素材料と充填剤からなる組成物全体に対し0.1～40重量%程度、好ましくは1～30重量%である。

【0088】

なかでも部分的にフッ素化したカーボンが抵抗値を $10^8 \sim 10^{13} \Omega \text{cm}$ の狭い範囲に安定してコントロールできることから、また、フッ素ポリマーの非粘着性を低下させないで導電性を付与できることから好ましい。

【0089】

部分的にフッ素化したカーボンとしては、カーボンブラック、炭素繊維、石油コークス、黒鉛粉などの炭素材料をフッ素化したものが好ましい。

【0090】

これらのうち、カーボンブラックをフッ素化してえられるフッ素化カーボンブラック、特に炭素原子に対するフッ素原子の比F/Cが0.1以上1.0未満、とりわけ0.1以上0.5未満であるフッ素化カーボンブラックが好ましい。

【0091】

フッ素化カーボンブラックのF/Cが0.1未満のときは、フッ素化の効果が不十分であり、フッ素化前の炭素材料のもつ問題点、すなわち、配合量に対する抵抗の変化率が非常に大きく導電性のコントロールが困難であること、また、発達したストラクチャーのためフッ素化カーボンブラックの分散が不均一となったり、えられる組成物が硬くなるといった問題点がそのまま残る。F/Cが1.0以上のときは、目的とする導電性を組成物に付与することができない。

【0092】

なお、F/Cはつぎのようにして測定される。フッ素化カーボンブラックを助燃剤 Na_2O_2 およびポリエチレンフィルムとともに濾紙に包みこみ、酸素を充填した密閉フラスコ内で燃焼し、発生したフッ化水素をフッ化物イオンメータ（オリオン社製：イオンアナライザ901）を用い、常法により測定する。この値からフッ素含有量を算出する。えられたフッ素含有量に基づいてF/Cを算出する。

【0093】

かかるフッ素化カーボンブラックはポリ（カーボンモノフルオライド）が主成分をなすものであり、平均粒径 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ のカーボンブラックをフッ素ガスによりフッ素化したものが好ましい。平均粒径が $50 \mu\text{m}$ を超える炭素材料、たとえば石油コークス、黒鉛粉末、炭素繊維などを原料としてえられるフッ素化カーボンブラックは、樹脂に導電性および非粘着性を付与するための量を多くしなければならず、えられる組成物に表面粗度の上昇、機械的強度の劣化、抵抗率の不均一などの不都合が生ずる傾向にある。

【0094】

フッ素化カーボンブラックの炭素材料として適するものは前記の平均粒径を有するカーボンブラックである。カーボンブラックとしては、たとえばゴム用ファーンズブラック（たとえば旭カーボン（株）製の旭#55など）、カラー用チャネルブラック（たとえばコロンビアカーボン社製のレーベン7000）、サーマルブラック（コロンビアカーボン社製のセバカーボMT-C1）などの市販のものが使用できる。

【0095】

カーボンブラックのうち、とくに一般に導電性カーボンブラックと称されているものが好ましい。導電性カーボンブラックは、平均粒径が小さい（平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下）、表面積が大きい（ N_2 表面積 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上）、ストラクチャーが発達している（吸油量 100 cc/g 以上）、不純物が少ない（灰分 0.1% 未満）、グラファイト化が進んでいる、というファクターで定義されるものであり、比較的少ない配合量で材料に導電性を付与できるため、広く使用されてい

るものである。具体例としては、たとえばケッチェンブラック EC、ケッチェンブラック EC-600JD（以上、ケッチェンブラックインターナショナル（株））、ブラックパールズ 2000、バルカン XC-72、CSX-99（以上、キャブラック（株））、デンカブラック（電気化学工業（株））、コンダクテックス 950（コロンビアカーボン（株））などが市販されている。

【0096】

フッ素化カーボンブラックは、こうした炭素材料を 200～600℃の範囲の温度で、より好ましくは 300～500℃の範囲の温度でフッ素ガスと接触させることによってえられる。この範囲より低い反応温度では、フッ素化反応の進行が遅い、フッ素化度が上がりにくい、熱安定性が充分ではない、フッ素化カーボンブラック特有の非粘着性、潤滑性などの特性が発揮されない、といった問題が起こる。逆に、この範囲よりも高い反応温度では熱分解反応がおこりやすく、えられるフッ素化カーボンブラックの収率が低くなる。また、ときとして急激な熱分解反応が生じ爆発にいたることがあるので充分注意する必要がある。

【0097】

反応に使用するフッ素ガスはチッ素、アルゴン、ヘリウム、四フッ化炭素などの不活性ガスで希釈されていてもよく、フッ化水素を含んでいてもよい。また、反応は常圧で行なうことができるが、減圧下あるいは加圧下であっても何らさしつかえない。

【0098】

前記条件のほか、反応時間、フッ素ガス流量などは原料の炭素材料のフッ素との反応性や希望する F/C（フッ素含有量）に応じて適宜調節すればよい。

【0099】

本発明の含フッ素多元セグメント化ポリマーと上記フッ素化されたカーボンとの配合割合は、目標とする抵抗値により適宜選択されるが、1/99～20/80（重量比。以下同様）である。フッ素化カーボンブラックが少なくなると添加した効果が充分えられず、多くなりすぎると引張強度などの機械的強度が低下する傾向にある。

【0100】

さらに機械的物性や圧縮復元性を高めるための充填剤を混合してもよく、代表的なものとしてガラス繊維、カーボン繊維、アスベスト繊維、チタン酸カリウム繊維などの繊維状の充填剤が好ましくあげられる。

【0101】

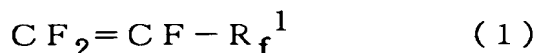
つぎに本発明の耐熱性および非粘着性を有する柔軟性含フッ素材料をOA機器ロールとして用いた場合の具体的な構成例について示す。

【0102】

構成例1

(i) アルミニウムやステンレススチールなどの金属からなる芯金。

(ii) エラストマー性セグメントAとしてテトラフルオロエチレン50～85モル%およびパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）15～50モル%からなる単量体を共重合してなる分子量5,000～750,000の重合体鎖からなる1種または2種以上のセグメント75重量%以上と、非エラストマー性セグメントBとしてテトラフルオロエチレン85モル%を超え100モル%以下および式(1)



（式中、 R_f^1 は CF_3 または $-\text{OR}_f^2$ （ R_f^2 は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基））0～15モル%未満からなる単量体を重合してなる分子量3,000～1,200,000の重合体鎖からなる1種または2種以上のセグメント25重量%以下とからなる含フッ素多元セグメント化ポリマー（a）40～99重量%、および結晶融点またはガラス転移点が150℃以上の好ましくはパーフルオロ系ポリマーであるフッ素樹脂（b）1～60重量%からなる本発明の含フッ素材料。

(i) に (ii) を外層として積層した定着部の定着ロールまたは加圧ロール。

【0103】

構成例2

(i) アルミニウムやステンレススチールなどの金属からなる芯金。

(ii) 構成例1の(ii)（外層）に示した含フッ素多元セグメント化ポリマーに、導電性を付与できる充填剤を混合した組成物。

(i) に (ii) を外層として積層した定着部の定着ロールまたは加圧ロール。

【0104】

本発明で用いるの含フッ素材料はそれ自体柔軟性を有するため、上記の構成例 1、2 の例示のように直接芯金に施しても十分な柔軟性をえられるが、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、EPDMなどの弾性層を施すことによりロール表面により柔軟性を与えることができ、より高画質化、高速時の紙搬送性に効果的に作用する。なかでも弾性層として、ゴム硬度で 10～40 度のもの、または 10 以下（スポンジ状のものも含む）のものが選ばれる。

【0105】

構成例 3

(i) アルミニウムやステンレススチールなどの金属からなる芯金。

(ii) シリコーンゴム。

(iii) 構成例 1 の (ii)（外層）に示した柔軟性含フッ素材料。

(i) の芯金にシリコーンゴム層 (ii) を積層し、その上に (iii) を最外層に積層した定着部の定着ロールまたは加圧ロール。

【0106】

構成例 4

(i) アルミニウムやステンレススチールなどの金属からなる芯金。

(ii) シリコーンゴム。

(iii) 構成例 1 の (ii)（外層）に示した柔軟性含フッ素材料に導電性を付与できる充填剤を混合した組成物。

(i) にシリコーンゴム層 (ii) を積層し、その上に (iii) を最外層に積層した定着部の定着ロールまたは加圧ロール。

【0107】

なお構成例 1～4 の各積層ロールの各層間には密着性、接着性を改善するための接着剤、プライマーなどを使用してもよい。

【0108】

構成例 3、4 が好ましい例示である。通常これら定着部を構成する定着ロール、加圧ロールのいずれか一方、または両方にセラミックヒーターなどの加熱装置

を備えており、トナーを軟化または融解させ、紙に画像を定着させる。本発明の材料はこの加熱装置に対しても十分な耐熱性を有するものである。

【0109】

本発明の柔軟性含フッ素材料は、成形用材料として用いて、シート状やフィルム状、チューブ状に成形でき、OA機器ロールまたはOA機器ベルトなどに使用される。そのばあいの成形方法は、一般に公知の成形方法が適用でき、含フッ素多元セグメント化ポリマーまたは、充填剤をブレンドした含フッ素多元セグメント化ポリマーの組成物を押出成形、射出成形、圧縮成形などにより、必要な形状に成形できる。

【0110】

さらに、本発明の柔軟性含フッ素材料は、液状担体を含んだ組成物とすることによって、また、所定の粒径、見掛密度の粉末状に調製することによって塗料用材料とすることができる。特にこれらの塗料用材料は、OA機器用途に限らず、自動車の車両用途、半導体製造設備、化学プラント関連用途、航空機用途、食品加工設備、写真・印刷設備、塗装設備、鉄鋼生産設備などの用途の、ライニング材、ロール、ベルト、ホース、シール材などに用いることができる。この塗料用材料は、前記含フッ素多元セグメント化ポリマー(a)とフッ素樹脂(b)とからなる塗料用の材料であって、その含フッ素多元セグメント化ポリマー(a)およびフッ素樹脂(b)は、いずれも柔軟性を有するOA機器用耐熱性材料を例として説明したものが同様に好ましく用いることができ、OA機器ロールやベルトをはじめ、その他用途の基材に被覆することによって柔軟性、シール性、耐熱性、耐摩耗性および非粘着性に優れた被膜を与えることができる。

【0111】

本発明の柔軟性含フッ素材料は、さらに粉体塗料にも適用できる。この粉体塗料には、前述の柔軟性を有するOA機器用耐熱性材料と同様のものが好ましく用いられ、~~粒径10～1000 μ m、見掛密度0.3～1.2g/ccの粉体または粒状のものが好ましく用いられる。~~

【0112】

~~また粉体塗料には、フッ素樹脂の耐熱性などの性能を著しく低下させない範囲~~

で、たとえばカーボン粉末、酸化チタン、酸化コバルトなどの顔料；ガラス繊維、カーボン繊維などの粉末、マイカなどの補強材；アミン系酸化防止剤、有機イオウ系化合物、有機錫系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、金属石ケンなどの熱安定剤；レベリング剤；帯電防止剤；前述と同様の導電性を付与できる充填剤などの添加剤を適宜配合できる。

【0113】

これらの添加剤との配合は、粉末状で混合（乾式）してもよいし、スラリー状で混合（湿式）してもよいが、粉末の状態で行なうのが好ましい。混合用機器としては、たとえばサンドミル、V型ブレンダー、リボン型ブレンダーなどの通常の混合機および粉碎機が使用しうる。

【0114】

粉体塗料の塗装は、一般に静電吹付、流動層浸漬、回転ライニングなどの方法などにより行なわれたのち、焼成（好ましくは結晶融点以上の温度で）により良好な塗膜を形成することができる。

【0115】

一般に静電粉体塗装の場合、膜厚10～200 μm 、回転ライニングのばあい、膜厚200～1000 μm の塗膜が形成される。

【0116】

本発明の柔軟性含フッ素材料は液体媒体と混合することにより塗料用組成物に調製することができる。塗料用組成物に用いられる柔軟性含フッ素材料としては、柔軟性を有するOA機器用耐熱性材料を例に挙げて説明したものと同様のものが好ましく用いられる。

【0117】

塗料用組成物に用いられる液状担体は、本発明の柔軟性含フッ素材料を構成する含フッ素多元セグメント化ポリマー（a）およびフッ素樹脂（b）を溶解または分散しうる液体から選ばれ、具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類のほか、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、トリエチルホスフェート、テトラヒドロフラ

ン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、1,4-ジオキサン、メチルセロソルブアセテート、2-ニトロプロパン、メチルイソアミルケトン、4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2、4-メトキシ-4-メチルペンタノール-2などの炭化水素系溶剤；トリクロロトリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、ジクロロジフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、ジクロロペンタフルオロプロパン、テトラクロロヘキサフルオロブタン、パーフルオロヘキサンなどのハロアルカン類；フロリナートFC-75（スリーエム社製）、フロリナートFC-77（スリーエム社製）、HFE7100（スリーエム社製）などの含フッ素エーテル類などのフッ素系溶剤；水など、またはこれらの2種以上の混合物などが例示される。

【0118】

さらに耐熱性や耐薬品性、非粘着性、低摩耗性を著しく低下させない範囲で通常使用される顔料、界面活性剤、消泡剤、粘度調整剤、レベリング剤などの添加物を配合することができる。

【0119】

また、他の成分として、接着性の向上のためにカップリング剤を併用することができる。

【0120】

ここで言うカップリング剤とは、有機素材と無機素材の界面に作用し、化学的結合または物理的結合により両素材間に強固なブリッジを形成させる化合物をいい、通常ケイ素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、トリウム、スズ、アルミニウムまたはマグネシウムの化合物であって、有機素材と無機素材とを結合する基を有する化合物である。これらカップリング剤のうち、好ましいものはシランカップリング剤および周期表第IV族遷移元素（たとえばチタンまたはジルコニウムなど）のオルト酸エステルおよびその誘導体であり、そのなかでもアミノシラン化合物が最も好ましい。

【0121】

塗料用組成物は本発明の柔軟性含フッ素材料、および要すれば前記の添加物などを含有する水性分散体、有機溶剤分散体、オルガノゾル、オルガノゾルの水中

エマルジョンなどの形態をとることができる。そのなかでも環境上、安全上、水性分散体の形態をもつ塗料用水性分散体が好ましく、詳しくは前記含フッ素多元セグメント化ポリマーの $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の微粒子が水中に分散された形態のものであって、一般にその中に分散安定化のための界面活性剤が配合されてなる組成物が好ましい。

【0122】

かかる塗料用水性分散体は、種々の方法で製造できる。具体的にはたとえば、懸濁重合法などでえられた含フッ素多元セグメント化ポリマーの粉末を微粉碎したのちフッ素樹脂粉末と混合し、それを水性分散媒中へ、界面活性剤によって均一に分散させる方法、乳化重合法により重合と同時に含フッ素多元セグメント化ポリマーの水性分散体を製造し、これにフッ素樹脂微粉末または乳化重合で得られるフッ素樹脂水性分散体を添加混合し、さらに必要に応じて界面活性剤や添加剤を配合する方法などがあげられるが、生産性や品質面（小粒径化や、均一粒径化）から、含フッ素多元セグメント化ポリマー（a）、フッ素樹脂（b）共に乳化重合法により直接水性分散体を製造し混合する方法が好ましい。

【0123】

塗料用組成物の塗装方法は、含フッ素多元セグメント化ポリマーの種類や塗料の形態、目的や用途により適宜選択され、たとえば水性分散体や有機溶剤分散体などのばあい、一般にスプレー塗装、はけ塗り、ロールコート、スピンコーティングなどが通常行なわれ、塗布後、乾燥や焼成により基材上に被膜がえられる。焼成条件は、含フッ素多元セグメント化ポリマー（a）やフッ素樹脂（b）の種類（組成、融点など）により適宜選択されるが、一般に含フッ素多元セグメント化ポリマー（a）中の非エラストマー性セグメントBの融点以上およびフッ素樹脂（b）の融点以上の温度で焼成される。焼成時間は、焼成温度により異なるが5分間～3時間、好ましくは10～30分程度である。

【0124】

こうした塗料用材料は、柔軟性を有するOA機器用耐熱性材料として前述と同様ロール芯金（アルミやSUS）に被覆したり、シリコンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、EPDMなどの弾性層を施したものに被覆することによって、柔

軟性と耐熱性、耐摩耗性を兼ね備えた、定着ロール、加圧ロールをうることができ、非粘着性、耐油性も優れたものとなる。

【0125】

この塗料用材料を被覆し上記OAロールを得るためには、必要に応じて芯金や中間の弾性層にプライマーを塗布し必要に応じて焼成した後、本発明の塗料用材料からなる水性分散体塗料、溶剤可溶または分散塗料、粉体塗料のいずれかを前述の方法で塗布し、融点以上で焼成、成膜することができる。被膜の厚さは、目的、用途、下地の硬さによって異なるが、 $1\sim 500\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 150\mu\text{m}$ 、とくに $5\sim 100\mu\text{m}$ の中から選ばれ、必要に応じて表面を平滑にするために研磨してもよい。それによって表面粗度(Ra)を $2.0\mu\text{m}$ 以下、さらには $1.0\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。

【0126】

また、OAロールの他の製造法として本発明の柔軟性含フッ素材料からチューブを作製し、ロールの芯金を被覆する方法がある。なお、ここで言うチューブとは柔軟性含フッ素材料をチューブ状に形成した筒状体のことであり、前述の柔軟性含フッ素材料で例示した好ましい具体例が同様に好ましく用いられる。

【0127】

チューブのサイズは、目的、用途、使用方法によって異なり、限定されないが、通常内径約 $5\sim 50\text{mm}$ 、厚さ 1mm 以下のものが用いられ、とくに定着ロール、加圧ロールなどのOAロール用途には内径 $10\sim 40\text{mm}$ 、厚さ $0.01\sim 0.15\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0128】

このチューブは、通常の溶融押出法によりチューブ状に製膜される。必要に応じて、延伸(1軸または2軸)してもよいし、熱収縮性を有していてもよいが、通常では延伸や熱収縮性はなくてもよい。

【0129】

このチューブには必要に応じて、前述の導電性を付与する充填剤を混合してもよく、通常溶融押出によりチューブ成形される際の原料(ペレット状または粉末状)に、混練、ドライブレンドなどで導電性付与剤をあらかじめ混合したものを

用いることで作製できる。

【0130】

成形方法にもとくに制限はないが、一般には前記するように環状ダイスからの溶融押出成形が例示できる。すなわち1軸または多軸のスクリー付き押出機によって、環状ダイスを通して、溶融押出されたフィルム筒状体をそのまま適当な冷却手段によって冷却しながら引き取るか、該環状ダイスの後にサンジグ治具を使って、インサイドまたはアウトサイドに寸法・形状をさらに規制しつつ、常温または空気、水などの冷媒によって冷却して引き取ることが行なわれる。ここで筒状体内に空気を送るとか、引き取る場合に若干延伸を行なうとか、冷却を徐冷または急冷するなどの諸条件を取り入れることには何ら制約はない。

【0131】

なお、チューブは、通常は1層で構成されるが、2層以上の多層であってもよい。かかる場合、各層のポリマーは、相互の相溶性とか、後述の特定条件下での加熱温度について充分検討し、選択することが必要である。なぜなら、各層で加熱処理温度が異なるからである。なお、成形は共押出法によるが、一層の場合と同様に特別な条件はない。

【0132】

このチューブには必要ならば被覆される物品との接着性を向上させるために適宜の内面処理が行なわれる。好ましい内面処理としては化学的エッチング処理を例示でき、たとえばナトリウム系エッチング剤が好んで用いられる。こうした内面処理は化学的エッチングのほかに接着性の向上が期待されるものならば何でもよい。さらに内面を化学的エッチングした後にプライマー処理を行ない、さらに下地との接着性を向上させてもよい。

【0133】

本発明の材料を用いて作製したチューブはOA機器用のロール（とくに定着ロール、加圧ロール）に用いられ、ロール自体に優れた柔軟性と耐熱性を与えうるし、このチューブをロール最外表面に施すことによって前記性能に加えて良好な非粘着性をも付与できる。

【0134】

前記チューブを施してなるロールは、前述したとおりチューブを芯金に直接被覆したものであってもよいし、芯金とチューブの間にシリコンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、EPDMなどの弾性層を設けたものであってもよい。

【0135】

このチューブは芯金に直接被覆してもロール表面に十分な柔軟性を与えることができ、OA機器用の定着ロール、加圧ロールに用いた場合、高画質化、高速時の紙搬送性の向上が達成できる。この場合、ゴム硬度10～30度程度の弾性層、または10度以下（スポンジ状も含む）の弾性層が好ましい。

【0136】

またチューブとそれと接触する下地（芯金または弾性層）との接着性を付与するため、必要に応じて接着剤やプライマー処理が施される。その場合、前述のエッチングによる内面処理したチューブを用いることがより強度な接着力がえられる点で好ましい。

【0137】

前記チューブを金属の芯金に直接施したロールを作製する方法は、公知の方法が適宜採用できるが、チューブ内面エッチング処理を行なった熱収縮性を有するチューブを用い、プライマー処理などを施した芯金にかぶせ、融点以下（たとえば150～200℃）で収縮させ固定した後、融点以上（たとえば320～400℃）で焼成し融着させるのが好ましい。

【0138】

また、チューブと芯金の間に弾性層を設けたロールを作製する方法として、まず筒状成形体の内部に芯金と本発明のチューブとを間隔を置いて配置し、かつ筒状成形体の内表面とチューブの外表面とが接触するように配置しておき、前記した間隔に生ゴム、ラテックス、エラストマーなどを流し込み、必要ならば加硫することによりロールを得ることができる。もちろん、必要なときに筒状成形体から被覆されたチューブを含むロール部分を取り出しておかねばならない。この際、チューブの内表面にゴム部分と接触しやすいように予めエッチング処理、プライマー処理などを施しておいてもよい。また、あらかじめゴムロールを作製し

ておき、その表面に前記チューブを被覆してもよい。この際は、チューブとしては熱収縮性を有するものを使用する方がよい。このようにロールの製造法についてはとくに制限はない。

【0139】

また、定着ロールや加圧ロールなどのOA機器用ロールに前述でえられたロールを利用する場合、必要に応じて表面を平滑にする工程を行なってもよい。

【0140】

たとえば、えられたロールの表面を研磨し、平面粗度(Ra)を低下させることができる。好ましいRaは $2\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以下である。

【0141】

本発明の柔軟性含フッ素材料は、OA機器用途以外においてもその耐熱性、耐薬品性、非粘着性、柔軟性、シール性、耐摩耗性を利用し、種々の用途に利用できる。その具体例を表1、2、3に示す。

【0142】

【表 1】

表 1

業界	分野	最終製品	最終品	部品
電気	半導体関連	半導体製造装置 液晶パネル製造装置 プラズマパネル製造装置	CVD装置 ドライエッチング装置 ウェットエッチング装置 酸化拡散装置 スパッタリング装置 アッシング装置 洗浄装置 イオン注入装置	O(角)リング、パッキン、シール材、チューブ、ロール、コーティング、ライニング、ガスケット、ダイヤフラム、ホース
輸送機	自動車	自動車	エンジン並びに周辺装置	ガスケット、シャフトシール、バルブシステムシール、シール材、ホース
			AT装置	ホース、シール材
			燃料系統並びに周辺装置	O(角)リング、チューブ、パッキン、バルブ芯材、ホース、シール材、ダイヤフラム
航空機		航空機	燃料系統	ダイヤフラム、O(角)リング、バルブ、チューブ、パッキン、ホース、シール材
	ロケット	ロケット	燃料系統	同上
船舶		船舶	燃料系統	同上
化学	化学品	プラント	医薬、農薬、塗料、樹脂、等化学品製造工程 (石油)	ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、ダイヤフラム、O(角)リング、チューブ、シール材
機械	薬品	医薬品	薬栓	薬栓
	写真	現像機	フィルム現像機	ロール
			X線フィルム現像機	ロール
	印刷	印刷機械	印刷ロール	ロール
	塗装	塗装設備	塗装ロール	ロール
	分析・理化学機			チューブ
食品	プラント		食品製造工程	ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、ダイヤフラム、O(角)リング、チューブ、シール材
金属	鉄鋼	鉄板加工設備	鉄板加工ロール	ロール

【0143】

【表 2】

表 2

業界	基 本 ニ ー ズ
電気	耐プラズマ性、耐酸性、耐アルカリ性、耐アミン性、耐オゾン性、 耐ガス性、耐薬品性、クリーン性、耐熱性
輸送機	耐熱性、耐アミン性
	耐熱性、耐アミン性
	耐燃料性、燃料透過性、耐熱性
	耐燃料性、燃料透過性、耐熱性
	耐燃料性、燃料透過性、耐熱性
	耐燃料性、燃料透過性、耐熱性
化学	耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性
	耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性
	クリーン性
機械	耐薬品性
	耐薬品性
	耐溶剤性
	耐溶剤性
食品	耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性
金属	耐熱性、耐酸性

【 0 1 4 4 】

【表 3】

表 3

業界	具 体 名 称
電気	該当製品装置のゲートバルブのＯリング、シール材
	該当製品装置のクォーツウィンドウのＯリング、シール材
	該当製品装置のチャンバーのＯリング、シール材
	該当製品装置のゲートのＯリング、シール材
	該当製品装置のベルジャーのＯリング、シール材
	該当製品装置のカップリングのＯリング、シール材
	該当製品装置のポンプのＯリング、シール材
	該当製品装置の半導体用ガス制御装置のＯリング、シール材
	レジスト現像液、剥離液用のＯリング、シール材
	ウェハー洗浄液用のＯリング、シール材
	該当製造装置のポンプのダイヤフラム
	レジスト現像液、剥離液用のホース
	ウェハー洗浄液用のホース、チューブ
	ウェハー搬送用のロール
	レジスト現像液槽、剥離液槽のライニング、コーティング
	ウェハー洗浄液槽のライニング、コーティング
	ウェットエッチング槽のライニング、コーティング
輸送機	エンジンヘッドガスケット
	メタルガスケット
	クランクシャフトシール
	カムシャフトシール
	バルブステムシール
	マニホールドパッキン
	オイルホース
	ATF ホース
	インジェクターＯリング
	インジェクターパッキン
化学	燃料ポンプＯリング、ダイヤフラム
	燃料ホース
機械	現像ロール
	現像ロール
	グラビアロール
	ガイドロール
	磁気テープ製造塗工ラインのグラビアロール
	磁気テープ製造塗工ラインのガイドロール
食品	各種コーティングロール
金属	

【 0 1 4 5 】

【実施例】

つぎに本発明を製造例および実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる製造例および実施例のみに限定されるものではない。

【0146】

製造例 1 (含フッ素多元セグメント化ポリマーの製造)

エラストマー性セグメント A の合成

着火源をもたない内容積 47 リットルのステンレス製オートクレーブに、純水 30 リットルおよび乳化剤として $C_7F_{15}COONH_4$ 300 g、pH 調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・12 水塩 2.7 g を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換したのち、200 rpm で攪拌しながら、50℃ に昇温し、TFE/パーフルオロ (メチルビニルエーテル) (PMVE) (32/68 モル比) の混合ガスを、内圧が $8.0 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$ になるように仕込んだ (混合モノマー 780 g)。ついで、過硫酸アンモニウム (APS) の 37.2 mg/ml の濃度の水溶液 100 ml を窒素圧で圧入して反応を開始した。

【0147】

重合の進行により内圧が、 $7.0 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$ まで降下した時点で、ジヨウ素化合物 I (CF_2)₄I を 18.21 g と $C_7F_{15}COONH_4$ の 10 重量% 水溶液 234 g とを窒素圧にて圧入した。ついで圧力が $8.0 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$ になるように、TFE を自圧にて 60 g、PMVE 58 g (TFE/PMVE = 63/37 モル比) をプランジャーポンプにて圧入した。以後、反応の進行にともない同様に TFE、PMVE を圧入し、7~8 $\text{kgf/cm}^2\text{G}$ のあいだで、昇圧、降圧を繰り返した。

【0148】

重合反応の開始から 12 時間後、TFE および PMVE の合計仕込み量が、5900 g になった時点で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度 16.0 重量% の水性分散体をえた。

【0149】

この水性分散体の一部を取り、凍結させ凝析を行ない、解凍後、凝析物を水洗、真空乾燥してゴム状重合体をえた。この重合体の η_{sp}/c (140℃) は、58 であった。

【0150】

¹⁹F-NMR 分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、TFE/PMV

E = 61 / 39 モル%であり、DSC分析により測定したT_g (中央値) は、2℃であった。

【0151】

非エラストマー性セグメントBとのブロック共重合

上記と同じ内容積47リットルのステンレス製オートクレーブに、上記でえられた水性分散体3200gと、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (PPVE) 142gおよび純水400gを仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換したのち、系内の温度を50℃に保った。120rpmで攪拌を行ないながら、テトラフルオロエチレンを内圧5.5kgf/cm²Gとなるよう圧入した (テトラフルオロエチレン量400g)。

【0152】

ついで過硫酸アンモニウム0.4gを水50mlにとかした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

【0153】

重合反応の進行にともなって圧力が低下するので、5.0kgf/cm²Gまで低下した時点でテトラフルオロエチレンガスで5.5kgf/cm²Gまで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

【0154】

重合開始よりテトラフルオロエチレンが950g消費された時点で供給を止め、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、半透明の水性分散体6000gをえた。

【0155】

えられた水性分散体中のポリマー濃度は18.3重量%であり、動的光散乱法で測定した粒子径は58nmであった。

【0156】

~~ポリマーの得量の増加により計算された重合体全体に対する非エラストマー性~~
含フッ素ポリマー鎖セグメントBの比率、すなわち、{(後重合でえられたポリマー得量) - (仕込んだポリマー量)} ÷ (後重合でえられたポリマー得量) × 100は17重量%であった。

【0157】

えられた水性分散体を凍結凝析し、析出したポリマーを洗浄、乾燥し、白色固体をえた。

【0158】

この白色固体粉末を230℃に保った電気炉中に入れ、炉内を窒素ガスで置換したのち20容量%のフッ素ガス（窒素ガス80容量%）を0.5リットル/分の流速で5時間流通させた。その後充分に窒素ガスで置換し冷却し、フッ素化した含フッ素多元セグメント化ポリマー（白色粉末）を得た。

【0159】

えられた含フッ素多元セグメント化ポリマー中の非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントBの組成は ^{19}F -NMR分析により、TFE/PPVE=98/2モル%であった。また、DSC分析により、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖のガラス転移点は2℃であり、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの結晶融点は282℃と検知された。また、高化式フローテスターを用いて直径2mm、長さ8mmのノズルを用い、372℃で予熱5分間、荷重5kgf/cm²でのメルトフローレートを測定したところ、38g/10分であった。

【0160】

製造例2（含フッ素多元セグメント化ポリマーの製造）

エラストマー性セグメントAの合成

着火源をもたない内容積47リットルのステンレス製オートクレーブに、純水30リットルおよび乳化剤として $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ を300g、pH調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・12水塩2.7gを仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換したのち、200rpmで攪拌しながら、50℃に昇温し、TFE/PMVE（32/68モル比）の混合ガスを、内圧が8.0kgf/cm²Gになるように仕込んだ（混合モノマー787g）。ついで、過硫酸アンモニウム（APS）の68.6mg/mlの濃度の水溶液100mlを窒素圧で圧入して反応を開始した。

【0161】

重合の進行により内圧が、 $7.0 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$ まで降下した時点で、ジヨウ素化合物 I (CF_2)₄I を 27.2 g と $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ の 10 重量% 水溶液 234 g とを窒素圧にて圧入した。ついで圧力が $8.0 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$ になるように、TFE を自圧にて 60 g 、PMVE 58 g (TFE/PMVE = $63/37$ モル比) をプランジャーポンプにて圧入した。以後、反応の進行にともない同様に TFE、PMVE を圧入し、 $7 \sim 8 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$ のあいだで、昇圧、降圧を繰り返した。

【0162】

重合反応の開始から 16 時間後、TFE および PMVE の合計仕込み量が、 6000 g になった時点で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度 16.6 重量% の水性分散体をえた。

【0163】

この水性分散体の一部を取り、凍結させ凝析を行ない、解凍後、凝析物を水洗、真空乾燥してゴム状重合体をえた。この重合体のムーニー粘度 ML_{1+10} (10°C) は 59 であり、 ML_{1+10} (140°C) は 12 であった。

【0164】

^{19}F -NMR 分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、TFE/PMVE = $64/36$ モル% であり、DSC 分析により測定した T_g (中央値) は、 3°C であった。

【0165】

非エラストマー性セグメント B とのブロック共重合

上記と同じ内容積 47 リットルのステンレス製オートクレーブに、上記でえられた水性分散体 1840 g と、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (PPVE) 208 g および純水 1200 g を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換したのち、系内の温度を 50°C に保った。 120 rpm で攪拌を行ないながら、テトラフルオロエチレンを内圧 $5.5 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$ となるよう圧入した (テトラフルオロエチレン量 640 g)。

【0166】

ついで過硫酸アンモニウム 0.27 g を水 50 ml にとかした溶液を窒素を用

いて圧入して反応を開始した。

【0167】

重合反応の進行にともなって圧力が低下するので、 $5.0 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$ まで低下した時点でテトラフルオロエチレンガスで $5.5 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$ まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

【0168】

重合開始よりテトラフルオロエチレンが 1400 g 消費された時点で供給を止め、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、半透明の水性分散体 4000 g をえた。

【0169】

えられた水性分散体中のポリマー濃度は 21.0 重量%であり、動的光散乱法で測定した粒子径は 59 nm であった。

【0170】

ポリマーの得量の増加により計算された重合体全体に対する非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントBの比率、すなわち、 $\{(\text{後重合でえられたポリマー得量}) - (\text{仕込んだポリマー量})\} \div (\text{後重合でえられたポリマー得量}) \times 100$ は 33 重量%であった。

【0171】

この白色固体粉末を 230°C に保った電気炉中に入れ、炉内を窒素ガスで置換したのち 20 容量%のフッ素ガス（窒素ガス 80 容量%）を 0.5 リットル/分の流速で 5 時間流通させた。その後充分に窒素ガスで置換し冷却し、フッ素化した含フッ素多元セグメント化ポリマー（白色粉末）を得た。

【0172】

えられた含フッ素多元セグメント化ポリマー中の非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの組成は ^{19}F -NMR分析により、 $\text{TFE/PPVE} = 98/2$ モル%であった。また、DSC分析により、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖のガラス転移点は 3°C であり、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの結晶融点は 297°C と検知された。また、高化式フローテスターを用いて直径 2 mm 、長さ 8 mm のノズルを用い、 372°C で予熱 5 分間、荷重 5 kgf

g/cm^2 でのメルトフローレートを測定したところ、 $77\text{ g}/10\text{分}$ であった。

【0173】

実施例 1

製造例 1 で製造した含フッ素多元セグメント化ポリマーの白色固体と PFA (ダイキン工業 (株) 製ネオフロン PFA AP201。結晶融点 302°C) とを重量比で $80/20$ にてドライブレンドしたのち二軸押出機 (東洋精機 (株) 製のラボプラスミル) により 350°C で混練、押出しを行ない、ペレット状の本発明の柔軟性含フッ素材料を調製した。

【0174】

得られたペレットを $100\text{ mm}\phi$ の金型に入れ、 350°C に設定したプレス機にセットし、予熱を 30 分間行なったのち、 $70\text{ kg}/\text{cm}^2$ で 1 分間圧縮成形を行ない、厚さ約 0.5 mm のフィルムを得た。

【0175】

このフィルムについて、つぎの物性を調べた。結果を表 4 に示す。

【0176】

(機械的特性)

引張強度：フィルムを ASTM-1467 記載のダンベル状に切りとり、オリエンテック (株) 製のテンシロン万能試験機を用い、クロスヘッドスピード $200\text{ mm}/\text{min}$ にて測定する。

弾性率：フィルムを ASTM-1467 記載のダンベル状に切りとり、オリエンテック (株) 製のテンシロン万能試験機を用い、クロスヘッドスピード $200\text{ mm}/\text{min}$ にて測定する。

ゴム硬度：JIS K 6301 に従い、A 硬度を測定する。

【0177】

(粘弾性)

フィルムを約 $35 \times 5\text{ mm}$ の矩冊状に切断し、レオメトリック社製の粘弾性測定装置 RSA-2 にセットし、周波数 1 Hz にて 150°C および 200°C での引張弾性率を測定する。

【0178】

(成形加工性)

高化式フローテスター（（株）島津製作所製のCFT-500C）を用い、直径2mm、長さ8mmのノズルを用いて、372℃で予熱5分間、荷重5kgf/cm²でのメルトフローレートを測定する。

【0179】

(表面特性)

対水接触角：接触角計を用い、室温にてフィルム表面の対水接触角を測定する。

【0180】

31ダイン液に対する接触角：エチレングリコール97.5（v/v%）とホルムアルデヒド2.5（v/v%）を混合し、表面張力が31ダイン/cmとなるような液（31ダイン液）を調製する。接触角計を用いて、この31ダイン液での接触角を測定する。

【0181】

(非粘着性)

タック性：同じフィルムを2枚重ね、10kgfの荷重で1分間押した後引き剥がす。引き剥がす際の粘着度を感覚で評価する。評価基準は、荷重を解放した時点で自然剥離したものを◎、手で分離または引き剥がし可能であるものを○、分離できず引き剥がし作業時にフィルムが破損したものを×とする。

防汚性：フィルムに市販の油性インキ（黒）にて長さ3cmの線を5本描き、60秒間風乾後、重さ500gの金属性の円盤（直径50mm）の平らな底面に市販のガーゼを貼り付けたものを描画された線上を10往復させて擦る。評価は、10往復後に線が残っていれば×、残っていなければ○とする。

【0182】

実施例2～3

含フッ素多元セグメント化ポリマー（a）とPFA（b）との混合割合を表4

に示すとおりに変更したほかは実施例1と同様にして本発明の柔軟性含フッ素材料を調製し、実施例1と同様にして各物性を調べた。結果を表4に示す。

【0183】

実施例 4

含フッ素多元セグメント化ポリマー（a）として製造例 2 で製造したものを使用したほかは実施例 1 と同様にして本発明の柔軟性含フッ素材料を調製し、実施例 1 と同様にして各物性を調べた。結果を表 4 に示す。

【 0 1 8 4 】

【表 4】

表 4

含フッ素材料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
	TFE/PMVE (61/39) TFE/PPVE (98/2) 17	TFE/PMVE (61/39) TFE/PPVE (98/2) 17	TFE/PMVE (61/39) TFE/PPVE (98/2) 17	TFE/PMVE (64/36) TFE/PPVE (98/2) 33
含フッ素多元セグメント化ポリマー(a) エラストマー性セグメントA(モル%) 非エラストマー性セグメントB(モル%) Bの(a)中の割合(重量%) フッ素樹脂(b) (a)/(b)(重量比)				
機械的特性 引張強度(kg/cm ²) 弾性率(kg/cm ²) ゴム硬度(ASTR-A)	101 152 54	118 189 64	173 212 85	112 168 58
粘弾性 150℃-E' (107ダイン/cm ²) 200℃-E' (107ダイン/cm ²) 成形加工性(MFI:372℃、5kgf)	6.50 4.10 27	6.70 5.80 25	6.80 5.60 22	6.55 4.30 52
表面特性 対水接触角(度) 対31ダイン液接触角(度)	110 58	114 61	112 57	112 59
非粘着性 タック性 防汚性	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○

【0185】

比較例 1

実施例 1 において、PFA を混合しなかったほかは実施例 1 と同様にして比較用の含フッ素材料を調製し、実施例 1 と同様にして各物性を調べた。結果を表 5

に示す。

【0 1 8 6】

比較例 2

実施例 4 において、P F A を混合しなかったほかは実施例 1 と同様にして比較用の含フッ素材料を調製し、実施例 1 と同様にして各物性を調べた。結果を表 5 に示す。

【0 1 8 7】

比較例 3

含フッ素多元セグメント化ポリマーを使用せずに P F A （実施例 1 と同じもの）単独で実施例 1 と同様にしてフィルムを作製し、実施例 1 と同様にして各物性を調べた。結果を表 5 に示す。

【0 1 8 8】

比較例 4

製造例 1 において合成したエラストマー性ポリマー（非エラストマー性セグメントを共重合する前のポリマー。T F E / P M V E = 6 1 / 3 9 （モル比））を製造例 1 と同様にフッ素化処理したもの 6 7 重量部と P F A 3 3 重量部とを用いたほかは実施例 1 と同様にして比較用の含フッ素材料を調製し、実施例 1 と同様にして各物性を調べた。結果を表 5 に示す。

【0 1 8 9】

【表 5】

表 5

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
含フッ素材料	含フッ素多元セグメント化ポリマー(a) エラストマー性セグメントA(モル%) 非エラストマー性セグメントB(モル%)	TFE/PMVE (61/39) TFE/PPVE (98/2) 17 —	TFE/PMVE (64/36) TFE/PPVE (98/2) 33 —	— — —	TFE/PMVE (61/39) — 0
	Bの(a)中の割合(重量%)	—	—	—	PFA
	フッ素樹脂(b)	100/0	100/0	0/100	77/33
	(a)/(b)(重量比)	100/0	100/0	0/100	77/33
	機械的特性				
材料特性	引張強度(kg/cm ²)	77	95	277	35
	弾性率(kg/cm ²)	49	143	420	240
	ゴム硬度(ASTR-A)	48	56	> 95	74
	粘弾性				
	150℃-E' (107ダイン/cm ²)	3.10	6.50	88.0	2.80
	200℃-E' (107ダイン/cm ²)	1.20	4.60	48.0	0.35
	成形加工性(MFI:372℃、5kgf)	38	77	22	43
	表面特性				
	対水接触角(度)	106	108	110	98
	対31ダイン液接触角(度)	53	55	55	51
	非粘着性				
	タック性	×	×	◎	×
防汚性	×	×	○	×	

【0180】

【発明の効果】

表4 および5の結果から明らかなように、フッ素樹脂(PFA)を混合しなかった場合(比較例1と2)では非粘着性(特に汚れの除去性)に劣り、フッ素樹

脂（P F A）単独（比較例 3）では柔軟性を全く有しない。また非エラストマー性セグメントを共重合していない含フッ素ポリマーと P F A との混合物（比較例 4）では機械的強度が劣り、高温で急激に機械的特性が低下するほか非粘着性もわるい。一方、本発明の柔軟性含フッ素材料によれば、柔軟性、機械的強度、粘弾性（耐熱性）、成形加工性に優れ、しかも非粘着性（特に汚れの除去性）が改善された各種の製品、特に O A 機器用の製品や部品を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 柔軟性、機械的強度、粘弾性、成形加工性に優れ、しかも非粘着性が改善された各種の製品、特にOA機器用の製品や部品を製造しうる含フッ素材料を提供する。

【解決手段】 (a) エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントAと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントBを有する含フッ素多元セグメント化ポリマーであって、該エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントAの構成単位の90モル%以上がパーハロオレフィン単位である含フッ素多元セグメント化ポリマーおよび(b) 結晶融点またはガラス転移点が150℃以上であるフッ素樹脂を含み、(a) / (b) の重量比が1 / 99 ~ 99 / 1である柔軟性含フッ素材料。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏 名 ダイキン工業株式会社

